

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-002604

(43)Date of publication of application : 08.01.2004

(51)Int.Cl.

C08L 71/02
C08G 81/02
C08K 7/22
C08L 33/00
C08L 57/06
C09K 3/10

(21)Application number : 2002-207620

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 16.07.2002

(72)Inventor : KANAMORI TOMOKA
TAKASE JUNJI

(30)Priority

Priority number : 2001120961	Priority date : 19.04.2001	Priority country : JP
2001377683	11.12.2001	JP
2002070538	14.03.2002	JP
2002108861	11.04.2002	JP

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To remarkably improve weatherability over a long period of time within the property range of the tensile properties and rubber elasticity which are required for the general constructional sealing medium composition.

SOLUTION: A method of sealing a construction uses a curable composition comprising (a) a vinyl polymer having a reactive silicon group, (b) a polyoxyalkylene polymer having a number average molecular weight of $\geq 6,000$ and an Mw/Mn of ≤ 1.6 , and (c) a plasticizer having an acrylic component as the sealing medium.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2604

(P2004-2604A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 71/02	C08L 71/02	4H017
C08G 81/02	C08G 81/02	4J002
C08K 7/22	C08K 7/22	4J031
C08L 33/00	C08L 33/00	
C08L 57/06	C08L 57/06	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-207620 (P2002-207620)	(71) 出願人	000000941
(22) 出願日	平成14年7月16日 (2002.7.16)		鐘淵化学工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2002-117174 (P2002-117174) の分割		大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
原出願日	平成14年4月19日 (2002.4.19)	(72) 発明者	金盛 友香
(31) 優先権主張番号	特願2001-120961 (P2001-120961)		兵庫県神戸市垂水区堀屋町6-31-17
(32) 優先日	平成13年4月19日 (2001.4.19)		三胃荘
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	高瀬 純治
(31) 優先権主張番号	特願2001-377683 (P2001-377683)		兵庫県明石市西明石町5-5-20
(32) 優先日	平成13年12月11日 (2001.12.11)	Fターム(参考)	4H017 AA04 AB01 AB08 AB15 AC04
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		AC07 AC11 AD05 AE03
(31) 優先権主張番号	特願2002-70538 (P2002-70538)		4J002 BC03Z BG04W BG04Y BG05W BG05Y
(32) 優先日	平成14年3月14日 (2002.3.14)		BG06W BG07W CC02Z CF00Z CH02X
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		CH05X CK01Z DJ006 DJ016 DL006
			FA10Z FA106 FD140 GJ02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 一般建築用シーリング材組成物として要求される引張物性やゴム弾性を有する物性範囲で、長期にわたる耐候性を著しく改良する。

【解決手段】 シーリング材として反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a)、数平均分子量 6,000 以上、 M_w/M_n が 1.6 以下の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b)、及びアクリル成分を有する可塑剤 (c) を含有する硬化性組成物を用いることを特徴とする建築物のシーリング方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a)、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b)、及びアクリル成分を有する可塑剤 (c) を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項 2】

反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) が、(メタ)アクリル系重合体である請求項 1 記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

ポリオキシアルキレン系重合体 (b) がポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリプロピレンオキシド-エチレンオキシド共重合体、およびポリブチレンオキシドから選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1～2 項のいずれかに記載の硬化性組成物。 10

【請求項 4】

ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の主鎖骨格が複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られる重合体である請求項 1～3 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の数平均分子量が 500～50,000 である請求項 1～4 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の数平均分子量が 1,000～30,000 である請求項 5 記載の硬化性組成物。 20

【請求項 7】

ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の数平均分子量が 12,000 以上である請求項 1～4 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 8】

ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の数平均分子量が 15,000 以上である請求項 7 記載の硬化性組成物。

【請求項 9】

ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の数平均分子量が 16,000 以上である請求項 8 記載の硬化性組成物。 30

【請求項 10】

ポリオキシアルキレン系重合体 (b) がポリオキシプロピレン系重合体である請求項 3～9 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 11】

ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の主鎖骨格が実質的に直鎖状重合体である請求項 10 記載の硬化性組成物。

【請求項 12】

ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の反応性ケイ素基が、1 個のケイ素原子からなりこのケイ素原子に 2 個の加水分解性基が結合している基である請求項 1～11 のいずれかに記載の硬化性組成物。 40

【請求項 13】

ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の反応性ケイ素基がジメトキシメチルシリル基である請求項 12 記載の硬化性組成物。

【請求項 14】

反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) の数平均分子量が 5,000 以上 30,000 以下である請求項 1～13 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 15】

反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) の重量組成比が 25/75～45/55 である請求項 1～14 のいずれかに記載の硬化性組成物。 50

【請求項 16】

アクリル成分を有する可塑剤 (c) の数平均分子量が 500 ～ 15,000 である請求項 1 ～ 15 項のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 17】

アクリル成分を有する可塑剤 (c) の数平均分子量が 1,000 ～ 8,000 である請求項 16 記載の硬化性組成物。

【請求項 18】

アクリル成分を有する可塑剤 (c) の使用量が、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) との合計 100 重量部に対して 5 ～ 150 重量部である請求項 1 ～ 17 のいずれかに記載の硬化性組成物。 10

【請求項 19】

アクリル成分を有する可塑剤 (c) の使用量が、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) との合計 100 重量部に対して 10 ～ 120 重量部である請求項 18 記載の硬化性組成物。

【請求項 20】

アクリル成分を有する可塑剤 (c) の使用量が、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) との合計 100 重量部に対して 20 ～ 100 重量部である請求項 19 記載の硬化性組成物。

【請求項 21】

アクリル成分を有する可塑剤 (c) に加えさらに他の可塑剤を併用する請求項 1 ～ 20 のいずれかに記載の硬化性組成物。 20

【請求項 22】

アクリル成分を有する可塑剤 (c) と他の可塑剤の重量比が 70 / 30 以上である請求項 21 に記載の硬化性組成物。

【請求項 23】

サイジングボードの目地用シーラントとして使用される請求項 1 ～ 22 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 24】

サイジングボードが窯業系サイジングボードである請求項 23 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 25】

直径が 0.1 mm 以上の鱗状または粒状の物質がさらに配合されている請求項 1 ～ 24 のいずれかに記載の硬化性組成物。 30

【請求項 26】

バルーンがさらに配合されている請求項 1 ～ 24 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 27】

バルーンの粒径が 0.1 mm 以上である請求項 26 に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系有機重合体を含有する新規な硬化性組成物に関する。 40

【0002】

【従来の技術】

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系有機重合体をベースにした室温硬化性組成物は、例えば建築物のシーラント（変成シリコン系シーリング材と呼ばれている）に利用でき、安価で優れた性能を有している。これらは種々の特性が要求されるが、モジュラス、破断伸び、破断強度などの機械物性に加え、長期にわたる耐候性は重要な特性であり、これまでも多くの検討が行われてきている。その結果、モジュラス、破断伸び、破断強度などの機械物性は硬化性組成物中にフタル酸エステルやポリエーテル系可塑剤等を添加することによりシーリング材に好適な物性を得ることができることが知られている。 50

また、耐候性は反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系有機重合体に反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドすることにより、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系有機重合体のみで用いた場合に比較して改良できることが特開昭59-122541号、同60-031556号等の開示されている。

【0003】

本発明者らは公知技術に基づき、機械物性、および長期にわたる耐候性を満足するような硬化性組成物を得るために、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドしてなる反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系有機重合体に、フタル酸エステルやポリエーテル系可塑剤を添加した硬化性組成物を検討したところ、機械物性は改良されたが耐候性は未だ不十分であった。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、これまで一般建築用シーリング材組成物として要求される引張り物性やゴム弾性を有するものであって、長期にわたる耐候性が著しく改良された硬化性組成物を得ることにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、長期にわたる耐候性の改善につき鋭意検討を重ねた結果、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)、及びアクリル成分を有する可塑剤(c)を含有する組成物により本目的の目的が達せられることを見出し、本発明に到達した。

20

【0006】

即ち、本発明は次の発明に関する。

(1) 反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)、及びアクリル成分を有する可塑剤(c)を含有することを特徴とする硬化性組成物。

(2) 反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)が、(メタ)アクリル系重合体である(1)記載の硬化性組成物。

(3) ポリオキシアルキレン系重合体(b)がポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリプロピレンオキシド-エチレンオキシド共重合体、およびポリブチレンオキシドから選ばれる少なくとも1種である、(1)～(2)のいずれかに記載の硬化性組成物。

30

(4) ポリオキシアルキレン系重合体(b)の主鎖骨格が複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られる重合体である(1)～(3)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(5) ポリオキシアルキレン系重合体(b)の数平均分子量が500～50,000である(1)～(4)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(6) ポリオキシアルキレン系重合体(b)の数平均分子量が1,000～30,000である(5)記載の硬化性組成物。

(7) ポリオキシアルキレン系重合体(b)の数平均分子量が12,000以上である(1)～(4)のいずれかに記載の硬化性組成物。

40

(8) ポリオキシアルキレン系重合体(b)の数平均分子量が15,000以上である(7)記載の硬化性組成物。

(9) ポリオキシアルキレン系重合体(b)の数平均分子量が16,000以上である(8)記載の硬化性組成物。

(10) ポリオキシアルキレン系重合体(b)がポリオキシプロピレン系重合体である(3)～(9)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(11) ポリオキシアルキレン系重合体(b)の主鎖骨格が実質的に直鎖状重合体である(10)記載の硬化性組成物。

(12) ポリオキシアルキレン系重合体(b)の反応性ケイ素基が1個のケイ素原子からなりこのケイ素原子に2個の加水分解性基が結合している基である(1)～(11)のい

50

ずれかに記載の硬化性組成物。

(13) ポリオキシアルキレン系重合体 (b) の反応性ケイ素基がジメトキシメチルシリル基である (12) 記載の硬化性組成物。

(14) 反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) の数平均分子量が 5,000 以上 30,000 以下である (1) ~ (13) のいずれかに記載の硬化性組成物。

(15) 反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) の重量組成比が 25/75 ~ 45/55 である (1) ~ (14) のいずれかに記載の硬化性組成物。

(16) アクリル成分を有する可塑剤 (c) の数平均分子量が 500 ~ 15,000 である (1) ~ (15) のいずれかに記載の硬化性組成物。

10

(17) アクリル成分を有する可塑剤 (c) の数平均分子量が 1,000 ~ 8,000 である (16) 記載の硬化性組成物。

(18) アクリル成分を有する可塑剤 (c) の使用量が、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) との合計 100 重量部に対して 5 ~ 150 重量部である (1) ~ (17) のいずれかに記載の硬化性組成物。

(19) アクリル成分を有する可塑剤 (c) の使用量が、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) との合計 100 重量部に対して 10 ~ 120 重量部である (18) 記載の硬化性組成物。

(20) アクリル成分を有する可塑剤 (c) の使用量が、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) との合計 100 重量部に対して 20 ~ 100 重量部である (19) 記載の硬化性組成物。

20

(21) アクリル成分を有する可塑剤 (c) に加えさらに他の可塑剤を併用する (1) ~ (20) のいずれかに記載の硬化性組成物。

(22) アクリル成分を有する可塑剤 (c) と他の可塑剤の重量比が 70/30 以上である (21) に記載の硬化性組成物。

(23) サイジングボードの目地用シーラントとして使用される (1) ~ (22) のいずれかに記載の硬化性組成物。

(24) サイジングボードが窯業系サイジングボードである (23) に記載の硬化性組成物。

30

(25) 直径が 0.1 mm 以上の鱗状または粒状の物質がさらに配合されている (1) ~ (24) のいずれかに記載の硬化性組成物。

(26) バルーンがさらに配合されている (1) ~ (24) のいずれかに記載の硬化性組成物。

(27) バルーンの粒径が 0.1 mm 以上である (26) に記載の硬化性組成物。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の硬化性組成物は、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a)、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b)、及びアクリル成分を有する可塑剤 (c) を含有してなるものである。以下に本発明の硬化性組成物について詳述する。

40

【0008】

本発明の反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) とをブレンドする方法は、特開昭 59-122541 号、同 63-112642 号、特開平 6-172631 号、特開昭 60-228517 号等の各公報に具体的に開示されているが、これらに限定されるものではない。

【0009】

本発明のビニル系重合体 (a) に用いられる単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル等のアクリル酸エステルやメタクリル酸エス

50

テル類（以下、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルを（メタ）アクリル酸エステル類ともいう）；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアミド化合物；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ化合物；ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ化合物；その他アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等があげられる。特に、硬化物がゴム弾性を要し、さらに耐候性を要求される場合は、（メタ）アクリル酸エステル類、特に（メタ）アクリル酸アルキルエステル類、を含むことが望ましく、50重量%以上用いるのが良い。また、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体（b）との相溶性の観点から、炭素数10以上のアルコールに由来するアクリル酸エステル単量体および／またはメタクリル酸エステル単量体（以下、アクリル酸エステル単量体および／またはメタクリル酸エステル単量体を（メタ）アクリル酸エステル単量体ともいう）を用いることが好ましいが、必ずしも炭素数10以上のアルコールに由来する（メタ）アクリル酸エステル単量体を用いなくてもよく、炭素数10以上のアルコールに由来する（メタ）アクリル酸エステル単量体を含むしないアクリル酸ブチルやアクリル酸プチルとアクリル酸エチルの併用系などの（メタ）アクリル酸エステル単量体も用いることができる。

10

【0010】

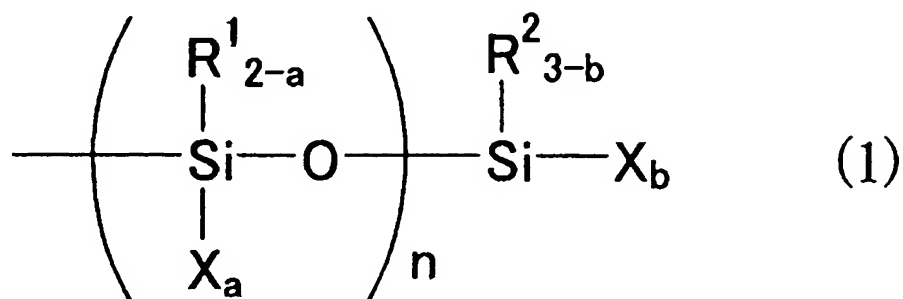
該ビニル系重合体（a）は、数平均分子量で500～100,000のものが取り扱いの容易さの点から好ましい。さらに5,000～30,000のものが硬化物の伸び物性が改善されかつ耐候性、作業性が良好であることからより好ましい。ビニル系重合体（a）の数平均分子量はGPCによるポリスチレン換算分子量として測定することができる。

20

該ビニル系重合体（a）が有する反応性ケイ素基は、一般式（1）：

【0011】

【化1】



30

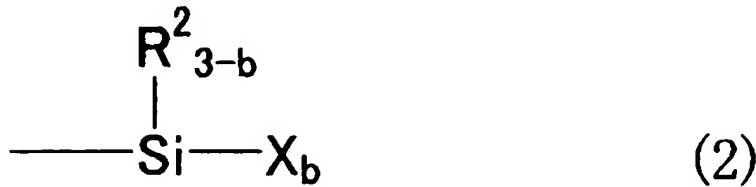
【0012】

（式中、 R^1 および R^2 は、いずれも炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基またはトリオルガノシロキシ基、Xは水酸基または異種もしくは同種の加水分解性基、aは0、1または2の整数、bは0、1、2または3の整数で（aの和）+ b \geq 1を満足するものとする。nは0～19の整数）で表される。経済性等の点から好ましい反応性ケイ素基は、一般式（2）：

40

【0013】

【化2】



10

【0014】

(式中、 R^2 、 X は前記に同じ、 b は1、2、または3の整数)で表される基である。

【0015】

該ビニル系重合体(a)中の反応性ケイ素基の個数は十分な硬化性を得る点から平均1個以上、さらには1.1個以上、とくには1.5個以上が好ましい。

【0016】

式(1)における加水分解性基の具体例としては、例えばハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等があげられる。これらのうちでも加水分解性の緩やかさの点からメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基が好ましい。

20

【0017】

また式(1)における R^1 および R^2 の具体例としては、例えばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基等があげられる。さらに R^1 および R^2 は R^3 、 $\text{SiO}-(\text{R}^3)$ は前記 R^1 に同じ)で示されるトリオルガノシロキシ基であってもよい。これらのうちではメチル基がとくに好ましい。

【0018】

反応性ケイ素基のより具体的な例示としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基等が挙げられる。

30

【0019】

ケイ素原子、特に同一のケイ素原子、に結合している加水分解性基の数が多くなるほど、反応性ケイ素基の反応性が大きくなり、本発明の組成物の硬化速度が大きくなる傾向にある。但し、硬化物の破断伸びは低下することがある。例えばトリメトキシシリル基はジメトキシメチルシリル基より反応性が大きく、トリメトキシシリル基を有する重合体はジメトキシメチルシリル基を有する重合体より反応性が大きく硬化速度が大きくなるが硬化物の破断伸びは小さくなる傾向にある。トリメトキシシリル基を有するビニル重合体をビニル系重合体(a)として用いたり、トリメトキシシリル基を有するビニル重合体とジメトキシメチルシリル基を有する重合体を併用することにより硬化速度が大きい硬化性組成物を得ることができる。また、同じ重合体に両方の基を導入することによっても硬化速度が大きい硬化性組成物を得ることができる。トリメトキシシリル基を有する重合体など、反応性が大きい重合体の使用量や同じ重合体中の両方の基の割合などは所望の硬化物の破断伸びや硬化速度が得られるように適宜定められる。ビニル系重合体にトリメトキシシリル基など反応性が大きい官能基を導入することは容易であるので好ましい。ビニル系重合体(a)における反応性ケイ素基の導入法は特開昭63-112642号公報などに記載されている。

40

【0020】

50

ビニル系重合体 (a) の骨格重合体は通常ラジカル開始剤を用いた一般的なラジカル重合法により製造されるが、特開 2000-178456 号公報に開示されているように、リビングラジカル重合法などにより得ることもできる。一般的なラジカル重合法では数平均分子量 10,000 以上において、分子量分布 (M_w/M_n) が通常 1.8 以上になり、リビングラジカル重合法では分子量分布 (M_w/M_n) が 1.8 未満のもの、さらには 1.7 以下や 1.6 以下のものが得られる。分子量分布 (M_w/M_n) は GPC (ポリスチレン換算) を用いて測定することができる。

【0021】

通常ラジカル重合法、典型的にはアゾ系あるいはパーオキシ系のラジカル開始剤を用いる重合法で得られる分子量分布が広いビニル系重合体を反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体 (b) とともに用いた硬化性組成物は反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体 (b) のみを用いた硬化性組成物より粘度が上昇し作業性が悪化するが、シーリング材に用いることができる粘度を有する硬化性組成物を得ることができる。反応性ケイ素基を有するビニル系重合体のうち反応性ケイ素基を有する (メタ) アクリル系重合体が好ましいが、通常ラジカル重合法でこの重合体を得る場合、単量体として炭素数 10 以上のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体、炭素数 1~8 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体および反応性ケイ素基を有するアクリル系および/またはメタクリル系単量体を用い、これらのランダム共重合体を得るのが好ましい。また、単量体として炭素数 10 以上のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体を用いず、炭素数 1~8 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体と反応性ケイ素基を有するアクリル系および/またはメタクリル系単量体を用い、これらのランダム共重合体を得るのが好ましい。これらの共重合体はもちろん他の単量体単位を含んでもよい。さらに反応性ケイ素基を有するランダム共重合体としてアクリル系および/またはメタクリル系単量体にかえて水酸基などの官能基を有するアクリル系および/またはメタクリル系単量体を用い、同様の重合法でランダム共重合体を製造し、その官能基を利用して反応性ケイ素基を導入したアクリル系および/またはメタクリル系ランダム共重合体を用いることもできる。

【0022】

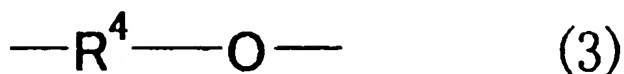
ポリオキシアルキレン系重合体 (b) としては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレン-ポリオキシブチレン共重合体等が例示される。

【0023】

本質的に一般式 (3) :

【0024】

【化3】



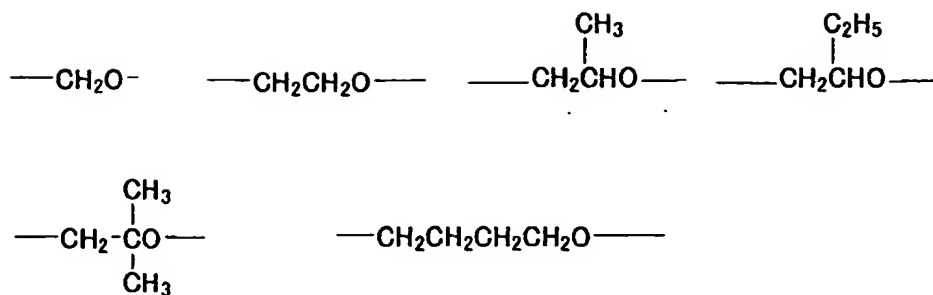
【0025】

(式中、 R^4 は 2 価の有機基であり、炭素数 1~14 の直鎖状もしくは分岐アルキレン基が好ましい。) で示される繰り返し単位を有するポリオキシアルキレン系重合体は比較的ガラス転移温度が低く、得られる硬化物が耐寒性に優れることから特に好ましい。

一般式 (3) における R^4 は、炭素数 1~14 の、さらには 2~4 の、直鎖状もしくは分岐状アルキレン基が好ましい。一般式 (3) で示される繰り返し単位的具体例としては、

【0026】

【化 4】



10

【0027】

等が挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、1種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、2種類以上の繰り返し単位からなってもよい。特にシーラントや接着剤等に使用される場合には、プロピレンオキシド系重合体、特にプロピレンオキシド単位を80重量%以上、好ましくは90重量%以上、を含有するプロピレンオキシドを主成分とする重合体が非晶質であることや比較的低粘度である点から好ましい。

【0028】

ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、たとえばKOHのようなアルカリ触媒による重合法、たとえば特開昭61-215623号に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物-ポルフィリン錯体触媒による重合法、たとえば特公昭46-27250号、特公昭59-15336号、米国特許3278457号、米国特許3278458号、米国特許3278459号、米国特許3427256号、米国特許3427334号、米国特許3427335号に示される複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、たとえば特開平11-60723号に示されるフォスファゼンを用いた重合法等があげられるが、特に限定されるものではない。

20

【0029】

数平均分子量10,000以上のポリオキシプロピレンなどのポリオキシアルキレンは製造コストなどの理由から複合金属シアン化物錯体触媒により製造されるのが好ましい。

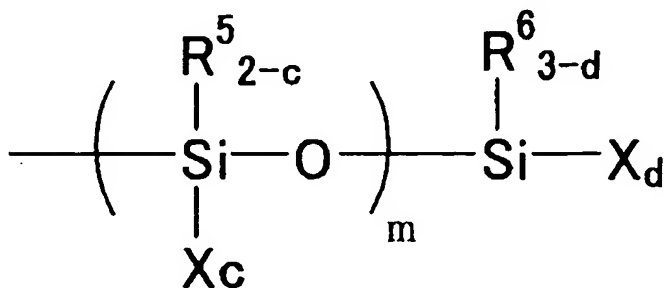
【0030】

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)成分中に含有される反応性ケイ素基は、ケイ素原子に結合した水酸基又は加水分解性基を有し硬化触媒によって触媒される反応によりシロキサン結合を形成することにより架橋しうる基である。代表例としては、一般式(4)：

30

【0031】

【化 5】



40

【0032】

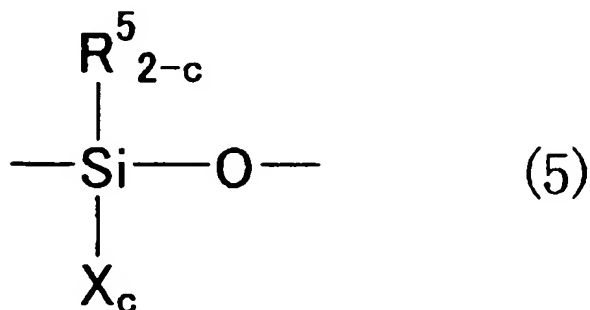
(式中、R⁵ および R⁶ は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基または R⁷、SiO-(R⁷ は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、3個の R⁷ は同一であってもよく、異なってもよい)で

50

示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^5 または R^6 が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 X は水酸基または加水分解性基を示し、 X が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 c は 0、1 または 2 を、 d は 0、1、2 または 3 を、それぞれ示す。また m 個の一般式 (5) :

【0033】

【化6】



10

【0034】

で表される基における c は同一である必要はない。 m は 0 ~ 19 の整数を示す。但し、(c の和) + $d \geq 1$ を満足するものとする。) で表わされる基があげられる。

20

【0035】

上記 X で示される加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましく、加水分解性が穏やかで取扱いやすいという観点からアルコキシ基が特に好ましい。

【0036】

該加水分解性基や水酸基は 1 個のケイ素原子に 1 ~ 3 個の範囲で結合することができ、(c の和) + d は 1 ~ 5 の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に 2 個以上結合する場合には、それらは同一であってもよく、異なってもよい。

30

【0037】

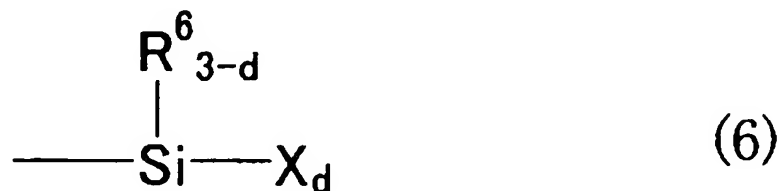
前記反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は 1 個でもよく、2 個以上であってもよいが、シロキサン結合等により連結されたケイ素原子の場合には、20 個程度であってもよい。

【0038】

なお、一般式 (6) :

【0039】

【化7】



40

【0040】

(式中、 R^6 、 X は前記と同じ、 d は 1、2 または 3 の整数) で表わされる反応性ケイ素

50

基が、入手が容易である点から好ましい。

【0041】

また上記一般式(4)、(5)、(6)における R^5 および R^6 の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基や、 R^7 がメチル基、フェニル基等である R^7 。Si-Oで示されるトリオルガノシロキシ基等があげられる。これらの中ではメチル基が特に好ましい。

【0042】

反応性ケイ素基のより具体的な例示としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基が挙げられる。

10

【0043】

トリメトキシシリル基など反応性が大きい反応性ケイ素基をポリオキシアルキレン系重合体に導入し組成物の硬化速度を大きくすることができる。詳細についてはすでに説明したとおりである。

【0044】

反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行えばよい。すなわち、例えば以下の方法が挙げられる。

【0045】

(イ) 分子中に水酸基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基および不飽和基を有する有機化合物を反応させ、不飽和基を含有する有機重合体を得る。もしくは、不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により不飽和基含有有機重合体を得る。ついで得られた反応生成物に反応性ケイ素基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。

20

【0046】

(ロ) (イ)法と同様にして得られた不飽和基を含有する有機重合体にメルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

【0047】

(ハ) 分子中に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す官能基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。以上の方法のなかで、反応性ケイ素基を有する化合物を有機重合体の末端において反応させる方法が好ましい。

30

【0048】

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)は直鎖状、または分岐を有してもよい。分子量が同じであれば直鎖状の重合体を用いると分岐を有する重合体に比較し硬化物の破断伸びが大きいものになるが、硬化前の組成物の粘度が大きくなり取り扱いにくくなる傾向にある。反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)の数平均分子量は下限が500であることが好ましく、1,000であることがより好ましく、12,000であることがさらに好ましい。上限は50,000であることが好ましく、30,000であるがより好ましく、25,000であることがさらに好ましい。数平均分子量が500未満では得られる反応性ケイ素基含有ポリアルキレン系重合体の硬化物が脆くなり、50,000を越えると官能基濃度が低くなりすぎ、硬化速度が低下する、また、重合体の粘度が高くなりすぎ、取扱いが困難となるため好ましくない。さらに、数平均分子量が1,000から30,000であることが、得られる反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体の粘度の点から特に好ましい。

40

【0049】

近年住宅等建築物の性能保証期間の長期化に伴い、シーリング材にも性能の経時劣化がないことが求められているが、本発明の組成物は耐候性に優れたシーリング材などに好適に用いることができる。建築用シーリング材を含め、シーリング材には一般に高い破断伸びが求められる。特に、経時的に大きい収縮がおきる窯業系サイジングボード用のシーリン

50

グ材には高い破断伸びが求められる。

【0050】

たとえば、日本窯業外装材協会が制定した窯業系サイディング用シーリング材試験法によれば250%以上の破断伸びが求められる。しかし、経時劣化などを見込みこの倍の値、すなわち500%以上、好ましくは600%以上、の破断伸びが望ましい。反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)を含有する組成物の硬化物は優れた耐候性を有するものの、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)を含有しない組成物に比較し硬化物の破断伸びが劣ることが判明した。硬化物の破断伸びが劣る反応性ケイ素基を有するビニル系重合体を用いると十分な破断伸びを得るために可塑剤を大量に使用しなければならないなど配合組成が制限されるという不都合がある。

10

【0051】

本発明者らは反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)を含有する硬化性組成物の硬化物の破断伸びを改善するには反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)の数平均分子量を16,000以上にすることが最も有効であることを見出した。反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)の分子量を増加させるよりも反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)の分子量を増加させる方が、硬化物の破断伸びの改善に効率的である。一般に反応性ケイ素基の種類、重合体1分子あたりの量が同じであれば重合体の分子量を増加させれば反応性ケイ素基の密度が減少するので反応性ケイ素基の反応速度が低下し硬化性組成物の硬化速度が低下することが予測される。しかしながら本発明の組成物において、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)の数平均分子量を16,000以上にしても硬化速度の低下はほとんどない。

20

【0052】

さらに、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)の分子量を大きくすると架橋点が減少するため耐候性が低下する傾向にあるが本発明の組成物ではサンシャインウェザオメーターの評価で少なくとも2000時間の照射後において、耐候性の低下における差はほとんど認められないという利点も有している。破断伸びの点から反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)の数平均分子量は17,000以上、さらには18,000以上、特に19,000以上が好ましい。分子量の上限は25,000、さらには23,000、特に22,000が組成物の粘度の点から好ましい。

30

【0053】

硬化物の破断伸びを改善するため、ポリオキシアルキレン系重合体(b)の数平均分子量を16,000以上にする場合、十分な破断伸びを得るためにポリオキシアルキレン系重合体は実質的に分岐を有しない直鎖状の重合体であることが好ましい。さらに、ポリオキシアルキレン系重合体(b)の反応性ケイ素基は、ジメトキシメチルシリル基のような、1個のケイ素原子に2個の加水分解性基が結合した基であることが好ましい。反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)の数平均分子量とは次の通りである。

【0054】

JISK1557の水酸基価の測定方法と、JISK0070のよう素価の測定方法の原理に基づいた滴定分析により、直接的に末端基濃度を測定し、ポリエーテルオリゴマーの構造を考慮して求めた数平均分子量(末端基分子量)と定義している。また、数平均分子量の相対測定法として一般的なGPC測定により求めたポリスチレン換算分子量と上記末端基分子量の検量線を作成し、GPC分子量を末端基分子量に換算して求めることも可能である。不飽和基含有ポリオキシアルキレンなど反応性ケイ素基導入前の重合体分子量と反応性ケイ素基が導入された重合体の分子量を比較すると、通常反応性ケイ素基が導入された重合体の分子量が少し大きくなる傾向にあるが、大きい差はない。

40

【0055】

本発明で用いられるポリオキシアルキレン系重合体(b)の反応性ケイ素基は重合体1分

50

子中に平均して少なくとも1個、好ましくは1.1~5個存在するのがよい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が平均して1個未満になると、硬化性が不十分になり、また多すぎると網目構造があまりに密となるため良好な機械特性を示さなくなる。

【0056】

本発明で用いられるポリオキシアルキレン系重合体(b)の反応性ケイ素基はポリエーテル分子鎖の内部に側鎖として存在してもよく、末端に存在してもよいが、反応性ケイ素基が側鎖として存在すると、最終的に形成される硬化物に含まれる有効網目鎖量が小さくなるため、高弾性率で低破断伸びを示すゴム状硬化物が得られやすくなる。一方、反応性ケイ素基が分子鎖の末端近傍に存在すると最終的に形成される硬化物に含まれる有効網目鎖量が多くなるため、高強度、高破断伸びで低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなる。特に、反応性ケイ素基が分子鎖の末端に存在すると最終的に形成される硬化物に含まれる有効網目鎖量が最も多くなるため、引張り物性として大きい破断伸びと柔軟性に富むゴム弾性を有することが望ましい建築物のシーラント用途等には好ましい。

10

【0057】

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)の具体例としては、特公昭45-36319号、同46-12154号、特開昭50-156599号、同54-6096号、同55-13767号、同55-13468号、同57-164123号、特公平3-2450号、米国特許3632557号、米国特許4345053号、米国特許4366307号、米国特許4960844号等の各公報に提案されているもの、また特開昭61-197631号、同61-215622号、同61-215623号、同61-218632号の各公報に提案されている数平均分子量6,000以上、 M_w/M_n が1.6以下の高分子量で分子量分布が狭いポリオキシアルキレン系重合体にヒドロシリル化等によりジメトキシメチルシリル基等の反応性ケイ素基を導入した重合体や特開平3-72527号に開示された高分子量で分子量分布が狭い重合体が例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。

20

【0058】

反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)は、得られる組成物の粘度上昇に対する寄与が大きく作業性を低下させる傾向にあるが、 M_w/M_n が1.6以下、好ましくは1.5以下、の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)を用いることによって、得られる組成物の粘度の上昇を抑え作業性を向上させることができる。このような重合体は複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られるポリオキシアルキレン系重合体から得ることができる。反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)としてこのような分子量分布が狭い重合体を用いても数平均分子量が16,000以上の直鎖状の重合体を用い、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)として(メタ)アクリル系ランダム共重合体などのリビングラジカル重合法でないラジカル重合法によって得られる重合体を用いると、組成物の粘度が非常に大きくなることが予測されるが、シーリング材組成物として使用できる100Pa·sあるいは80Pa·s程度の範囲内に収まる。従って、粘度を低下させるため溶剤や過剰の可塑剤を使用するなど特別な配合処方を使用する必要がなく、また使用しても量を少なくすることができる。

30

【0059】

反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)の組成比(a)/(b)(重量比)は下限が10/90であることが好ましく、25/75であることがより好ましく、30/70であることが更に好ましい。上限は90/10であることが好ましく、45/55であることがより好ましい。10/90より小さくなり、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)の量が多くなると、変成シリコーン系シーリング材の耐候性として、サンシャインウエザオメーターで2000時間経過後の劣化がないことを基準とした場合、耐候性が不十分な場合がある。

40

【0060】

一方、90/10を超え、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)の量が多くなる

50

と耐候性は改善されるが組成物の粘度が高くなり組成物の取り扱い作業性が悪くなることがある。反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) として反応性ケイ素基を有するアクリル酸アルキルエステル系重合体および/またはメタクリル酸アルキルエステル系重合体を用い、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) として反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレン系重合体を用いた場合、(a)/(b) は 25/75 ~ 45/55 の範囲が好ましい。特に、数平均分子量 10,000 以上、さらには 16,000 以上、特に 18,000 以上であって、分子量分布 M_w/M_n が 1.5 以下の反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレン系重合体を用いる場合、(a)/(b) は 25/75 ~ 45/55 の範囲が好ましい。(a)/(b) が 25/75 ~ 45/55 の範囲であると十分な耐候性と作業性が両立しうる。さらに好ましくは 30/70 ~ 45/55 の範囲である。

【0061】

本発明で用いるアクリル成分を有する可塑剤 (c) は、アクリル酸エステルやアクリルアミドなどのアクリル系単量体の重合体である。アクリル酸エステルの共重合体を含めた重合体、アクリル酸エステルと他の単量体との共重合体が好ましい。アクリル酸エステルの具体例としては本発明の (a) 成分の製造に用いるアクリル酸エステルを例示できる。アクリル酸アルキルエステルが好ましく、特にアクリル酸ブチルやアクリル酸エチルなどの炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルが好ましい。この可塑剤の添加により、該硬化性組成物の粘度やスランプ性および該組成物を硬化して得られる硬化物の引張強度、破断伸びなどの機械特性が調整できるとともに、アクリル成分を分子中に含まない可塑剤を使用した場合に比較して、良好な耐候性を長期にわたり維持できる。また、アクリル成分を有する可塑剤 (c)、特に後記する SGO プロセスによるアクリル系ポリマー、を用いるとアクリル成分を有する可塑剤以外の可塑剤を使用した場合に比較し、硬化物の破断伸びが大きくなるという効果がある。従って、前記したようにポリオキシアルキレン重合体 (b) として数平均分子量が 16,000 以上の重合体を用い、特にサイジングボード用シーリング材に必要な硬化物の破断伸びが大きいシーリング材を製造する際には、アクリル成分を有する可塑剤 (c) はきわめて好適な可塑剤となる。

【0062】

上記アクリル成分を有する可塑剤 (c) の数平均分子量は、500 ~ 15,000 が好ましく、さらに好ましくは 800 ~ 10,000 であり、より好ましくは 1,000 ~ 8,000 である。分子量が低すぎると熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できず、耐候性も改善できない傾向にある。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が悪くなる傾向にある。アクリル成分を有する可塑剤 (c) は可塑剤として作用するので、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) や反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) いずれかあるいは双方より粘度が小さいのが通常である。特に、アクリル成分を有する可塑剤 (c) は反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) より粘度が小さいことが望ましい。数平均分子量に関し、アクリル成分を有する可塑剤 (c) は反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) や反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) いずれかあるいは双方より、数平均分子量として 1,000 以上、さらには 2,000 以上、特に 3,000 以上、小さいことが望ましい。アクリル成分を有する可塑剤 (c) の数平均分子量は GPC によるポリスチレン換算分子量として測定できる。また、分子量分布 (M_w/M_n) は GPC (ポリスチレン換算) を用いて測定することができる。

【0063】

アクリル成分を有する可塑剤 (c) の具体例としては、特開平 2000-178456 号等に提案されているリビングラジカル重合により製造した分子量分布が 1.8 以下の (メタ) アクリル系重合体が例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。また、「工業材料」1998 年 8 月号 P. 110 に記載の東亜合成 (株) やジョンソンポリマー (株) により製造されている SGO プロセスによるポリマーも使用できる。SGO ポリマーはアクリル酸エステル系単量体を高温、高圧で連続塊状重合によって得ることができる。

通常常温で液状で官能基を有しないものを用いる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また必要によっては物性に悪影響を与えない範囲で低分子可塑剤と併用してもよい。これらのアクリル成分を有する可塑剤は反応性ケイ素基を有しないアクリル系重合体であってもよいし、反応性ケイ素基を有するアクリル系重合体であってもよい。水酸基を含有するSGOプロセスによるポリマーの水酸基を利用し、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)における反応性ケイ素基の導入方法と同様の方法で反応性ケイ素基を導入できる。反応性ケイ素基を有するアクリル系重合体は反応性可塑剤として作用し、硬化物において可塑剤のブリードがなくなるなどの効果がある。反応性ケイ素基が平均して1分子中に1個を超えて存在すると硬化物の引張特性への影響が大きくなる。分子中に平均して1個以下の反応性ケイ素基を有するアクリル系重合体などのアクリル成分を有する可塑剤(c)が反応性可塑剤としては好ましい。

10

【0064】

アクリル成分を有する可塑剤(c)の使用量は、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)と、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)との合計100重量部に対して下限は5重量部が好ましく、10重量部がより好ましく、20重量部がさらに好ましい。上限は150重量部が好ましく、120重量部がより好ましく、100重量部がさらに好ましい。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しにくくなり、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する傾向にある。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

【0065】

20

本発明の組成物を硬化させるにあたっては、硬化触媒を使用してもしなくてもよい。硬化触媒を使用する場合には、従来公知のものを広く使用することができる。その具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのチタン化合物；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズフタレート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジエチルヘキサノレート、ジブチルスズジメチルマレエート、ジブチルスズジエチルマレエート、ジブチルスズジブチルマレエート、ジブチルスズジオクチルマレエート、ジブチルスズジトリデシルマレエート、ジブチルスズジベンジルマレエート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジエチルマレエート、ジオクチルスズジオクチルマレエート、ジブチルスズジメトキシサイド、ジブチルスズジノニルフェノキシサイド、ジブチルスズオキシサイド、ジブチルスズジアセチルアセトナート、ジブチルスズジエチルアセトアセトナート、ジブチルスズオキシサイドとフタル酸エステルとの反応物等の4価のスズ化合物；オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ、ステアリン酸スズなどの2価のスズ化合物；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナートなどのジルコニウム化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7(DBU)などのアミン系化合物、あるいはこれらアミン系化合物のカルボン酸などとの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物；γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ基を有するシランカップリング剤；などのシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒などの公知のシラノール縮合触媒等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。

30

40

【0066】

50

これらの硬化触媒の使用量は、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) の合計量 100 重量部に対して、0.1 ~ 20 重量部程度が好ましく、1 ~ 10 重量部程度が更に好ましい。硬化触媒の使用量が少なすぎると、硬化速度が遅くなり、また硬化反応が十分に進行しにくくなるので、好ましくない。一方、硬化触媒の使用量が多すぎると、硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られにくくなるので、好ましくない。

【0067】

本発明の硬化性組成物においては、縮合触媒の活性をより高めるために、一般式 $R_i Si(OR)_4 - a$

(式中、Rはそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 20 の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、a は 0、1、2、3 のいずれかである。) で示されるシラノール基をもたないケイ素化合物を添加しても構わない。前記ケイ素化合物としては、限定はされないが、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等の一般式中の R が、炭素数 6 ~ 20 のアリール基であるものが、組成物の硬化反応を加速する効果が大きいために好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランやジフェニルジエトキシシランは、低コストであり、入手が容易であるために特に好ましい。このケイ素化合物の配合量は、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) の合計量 100 重量部に対して 0.01 ~ 20 重量部程度が好ましく、0.1 ~ 10 重量部が更に好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度が低下することがある。

【0068】

本発明の組成物には、シランカップリング剤、シランカップリング剤の反応物、またはシランカップリング剤以外の化合物を接着性付与剤として添加することができる。シランカップリング剤の具体例としては、γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類；γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類；β-カルボキシエチルトリエトキシシラン、β-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-β-(カルボキシメチル)アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類；γ-クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げる

ことができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。本発明に用いるシランカップリング剤は、通常、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) の合計量 100 重量部に対して、0.1~20 重量部の範囲で使用される。特に、0.5~10 重量部の範囲で使用するのが好ましい。

【0069】

本発明の硬化性組成物に添加されるシランカップリング剤の効果は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、
10 アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機
基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改
善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を
改善する効果が特に顕著である。シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定
されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳
香族ポリイソシアネート等が挙げられる。上記接着性付与剤は 1 種類のみで使用しても良
いし、2 種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体
に対する接着性を改善することができる。

【0070】

本発明の組成物は、種々の充填剤を配合することができる。充填剤としては、フュームシ
20 リカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸
、およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウ
ム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ペント
ナイト、有機ペントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛
、活性亜鉛華、シラスバルーン、ガラスマイクロバルーン、フェノール樹脂や塩化ビニリ
デン樹脂の有機マイクロバルーン、PVC 粉末、PMMA 粉末など樹脂粉末の如き充填剤；石
綿、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤等が挙げられる。

【0071】

これら充填剤の使用により強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームシリカ、沈
降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカ
30 ーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレイ、クレイ、および活性亜鉛華
などから選ばれる充填剤が好ましく、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と、
反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) との合計 100 重量部に対
し、1~100 重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で破断
伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネ
シウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーンなどから選ばれる充填
剤を反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と、反応性ケイ素基を有するポリオキ
シアルキレン系重合体 (b) との合計 100 重量部に対して 5~200 重量部の範囲で使用
すれば好ましい結果が得られる。なお、一般的に炭酸カルシウムは、比表面積の値が大き
いほど硬化物の破断強度、破断伸び、接着性の改善効果は大きくなる。もちろんこれら充
40 填剤は 1 種類のみで使用してもよいし、2 種類以上混合使用してもよい。

【0072】

組成物の作業性（キレなど）向上や硬化物表面を艶消し状にするために、有機バルーン、
無機バルーンの添加が好ましい。これらの充填剤は表面処理することもでき、1 種類のみ
で使用してもよいし、2 種類以上混合使用することもできる。作業性（キレなど）向上に
は、バルーンの粒径は 0.1 mm 以下が好ましい。硬化物表面を艶消し状にするためには
、5~300 μm が好ましい。

【0073】

本発明の組成物は硬化物の耐候性が良好であるなどの理由により、サイジングボード、特
に窯業系サイジングボード、など住宅の外壁の目地に好適に用いられるが、外壁の意匠と
50

シーリング材の意匠が調和することが望ましい。特に、外壁としてスパッタ塗装、着色骨材などの混入により高級感のある外壁が用いられるようになっている。本発明の組成物が直径が0.1mm以上、好ましくは0.1~5.0mm程度の鱗片状または粒状の物質が配合されていると、硬化物はこのような高級感のある外壁と調和し、耐候性がすぐれるためこの硬化物の外観は長期にわたって持続するすぐれた組成物となる。粒状の物質を用いると砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面となり、鱗片状物質を用いると鱗片状に起因する凹凸状の表面となる。

【0074】

鱗片状または粒状の物質の好ましい直径、配合量、材料などは特開平9-53063号公報に記載されているように次の通りである。

10

【0075】

直径は0.1mm以上、好ましくは0.1~5.0mm程度であり、外壁の材質、模様等に合わせて適当な大きさのものが使用される。0.2mm~5.0mm程度や0.5mm~5.0mm程度のものも使用可能である。鱗片状の物質の場合には、厚さが直径の1/10~1/5程度の薄さ(0.01~1.00mm程度)とされる。鱗片状または粒状の物質は、シーリング主材内に予め混合されてシーリング材として施工現場に運搬されるか、使用に際して、施工現場にてシーリング主材内に混合される。

【0076】

鱗片状または粒状の物質は、シーリング材組成物100重量部に対して、1~200重量部程度が配合される。配合量は、個々の鱗片状または粒状の物質の大きさ、外壁の材質、模様等によって、適当に選定される。

20

【0077】

鱗片状または粒状の物質としては、ケイ砂、マイカ等の天然物、合成ゴム、合成樹脂、アルミナ等の無機物が使用される。目地部に充填した際の意匠性を高めるために、外壁の材質、模様等に合わせて、適当な色に着色される。

【0078】

好ましい仕上げ方法などは特開平9-53063号公報に記載されている。

【0079】

また、同様の目的でバルーン(好ましくは平均粒径が0.1mm以上のもの)を用いれば砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面になり、かつ軽量化を図ることができる。バルーンの好ましい直径、配合量、材料などは特開平10-251618号公報に記載されているように次の通りである。

30

【0080】

バルーンは、球状体充填剤で内部が中空のものである。このバルーンの方法としては、ガラス、シラス、シリカなどの無機系の材料、および、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリスチレン、サランなどの有機系の材料があげられるが、これらのみに限定されるものではなく、無機系の材料と有機系の材料とを複合させたり、また、積層して複数層を形成せたりすることもできる。無機系の、あるいは有機系の、またはこれらを複合させるなどしたバルーンを使用することができる。また、使用するバルーンは、同一のバルーンを使用しても、あるいは異種の材料のバルーンを複数種類混合して使用しても差し支えない。さらに、バルーンは、その表面を加工ないしコーティングしたものをを使用することもできるし、またその表面を各種の表面処理剤で処理したものをを使用することもできる。たとえば、有機系のバルーンを炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどでコーティングしたり、無機系のバルーンをシランカップリング剤で表面処理することなどがあげられる。

40

【0081】

砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面を得るには、バルーンは粒径が0.1mm以上であることが好ましい。0.2mm~5.0mm程度や0.5mm~5.0mm程度のものも使用可能である。0.1mm未満のものでは、多量に配合しても組成物の粘度を上昇させるだけで、ざらつき感が発揮されない場合がある。バルーンの配合量は目的とする砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感の程度によって容易に定めることができる。通

50

常、粒径が0.1mm以上のものを組成物中の容積濃度で5～25vol%の範囲となる割合で配合することが望ましい。バルーンの容積濃度が5vol%未満であるとざらつき感がなく、また25vol%を超えると、シーリング材の粘度が高くなり作業性が悪く、硬化物のモジュラスも高くなり、シーリング材の基本性能が損なわれる傾向にある。シーリング材の基本性能とのバランスが特に好ましい容積濃度は8～22vol%である。

【0082】

バルーンを用いる際には特開2000-154368号公報に記載されているようなスリップ防止剤、特開2001-164237号公報に記載されているような硬化物の表面を凹凸状態に加えて艶消し状態にするためのアミン化合物、特に融点35℃以上の第1級および/または第2級アミンを添加することができる。

10

【0083】

バルーン的具体例は特開平2-129262号、特開平4-8788号、特開平4-173867号、特開平5-1225号、特開平7-113073号、特開平9-53063号、特開平10-251618号、特開2000-154368号、特開2001-164237号、WO97/05201号などの各公報に記載されている。

【0084】

本発明の組成物がシーリング材硬化物粒子を含むと硬化物は表面に凹凸を形成し意匠性を向上させることができる。シーリング材硬化物粒子の好ましい直径、配合量、材料などは特開2001-115142号公報に記載されているように次の通りである。直径は0.1mm～1mm、さらには0.2～0.5mm程度が好ましい。配合量は硬化性組成物中に5～100重量%、さらには20～50重量%が好ましい。材料は、ウレタン樹脂、シリコーン、変成シリコーン、多硫化ゴム等を挙げることができシーリング材に用いられるものであれば限定されないが、変成シリコーン系のシーリング材が好ましい。

20

【0085】

本発明の組成物は、アクリル成分を有する可塑剤の他に適宜他の可塑剤成分を添加することができる。可塑剤としては特に限定されないが、物性の調整、性状の調節等の目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；塩素化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油；プロセスオイル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；ポリエステル系可塑剤類等を単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。アクリル成分を有する可塑剤(c)は一般に高価な場合が多く、他の可塑剤を併用するとコストダウンになることが多い。本発明の組成物にアクリル成分を有する可塑剤以外の可塑剤を併用する場合、アクリル成分を有する可塑剤とアクリル成分を有する可塑剤以外の可塑剤との重量比が70/30以上の場合、70/30未満の場合に比較して特異的に耐候性が優れたものになる。アクリル成分を有する可塑剤(c)以外の可塑剤としては、相溶性の点からフタル酸エステル類やポリエーテル類が好ましい。

30

40

【0086】

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキ

50

シシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、逆に硬度を下げ、破断伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0087】

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチクソ性付与剤（垂れ防止剤）を添加しても良い。また、垂れ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類；水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。これらチクソ性付与剤（垂れ防止剤）は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0088】

本発明の組成物には、エポキシ樹脂を添加し、弾性接着剤などとして用いることもできる。エポキシ樹脂としては、エピクロロヒドリン-ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロロヒドリン-ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジル-*o*-トリイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などの多価アルコールのグリシジルエーテルなどが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用される。エポキシ基を少なくとも分子中に2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元的網目をつくりやすいなどの点から好ましい。さらに好ましいものとしてはビスフェノールA型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などがあげられる。これらのエポキシ樹脂と反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(a)と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)の合計量の使用割合は、重量比で $((a) + (b)) / \text{エポキシ樹脂} = 100 / 1 \sim 1 / 100$ の範囲である。 $((a) + (b)) / \text{エポキシ樹脂}$ の割合が $1 / 100$ 未満になると、エポキシ樹脂硬化物の衝撃強度や強靱性の改良効果がえられがたくなり、 $((a) + (b)) / \text{エポキシ樹脂}$ の割合が $100 / 1$ をこえると、オキシアルキレン系重合体硬化物の強度が不十分となる。好ましい使用割合は、硬化性樹脂組成物の用途などにより異なるため一概には決められないが、たとえばエポキシ樹脂硬化物の耐衝撃性、可撓性、強靱性、剥離強度などを改善する場合には、エポキシ樹脂100重量部に対して(a)成分+(b)成分を1~100重量部、さらに好ましくは5~100重量部使用するのがよい。一方、(a)成分+(b)成分の硬化物の強度を改善する場合には、(a)成分+(b)成分100重量部に対してエポキシ樹脂を1~200重量部、さらに好ましくは5~100重量部使用するのがよい。

【0089】

本発明の組成物には、エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用できることは当然である。使用し得るエポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限はなく、一般に使用されているエポキシ樹脂硬化剤を使用できる。具体的には、例えば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペリジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフ

10

20

30

40

50

エニルスルホン、イソホロンジアミン、アミン末端ポリエーテル等の一級、二級アミン類；2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、トリプロピルアミンのような三級アミン類、及び、これら三級アミン類の塩類；ポリアミド樹脂類；イミダゾール類；ジシアングジアミド類；三弗化硼素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水琥珀酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸等のような無水カルボン酸類；アルコール類；フェノール類；カルボン酸類；アルミニウム又はジルコニウムのジケトン錯化合物等の化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。また、硬化剤も単独でも2種以上併用してもよい。

【0090】

エポキシ樹脂の硬化剤を使用する場合、その使用量はエポキシ樹脂100重量部に対し、10
0.1～300重量部の範囲である。

【0091】

エポキシ樹脂の硬化剤としてケチミンを用いることができる。ケチミンは、水分のない状態では安定に存在し、水分によって一級アミンとケトンに分解され、生じた一級アミンがエポキシ樹脂の室温硬化性の硬化剤となる。ケチミンを用いると1液型の組成物を得ることができる。このようなケチミンとしては、アミン化合物とカルボニル化合物との縮合反応により得ることができる。

【0092】

ケチミンの合成には公知のアミン化合物、カルボニル化合物を用いればよいが、たとえばアミン化合物としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、20
テトラメチレンジアミン、1, 3-ジアミノブタン、2, 3-ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2, 4-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p, p'-ビフェニレンジアミンなどのジアミン；1, 2, 3-トリアミノプロパン、トリアミノベンゼン、トリス（2-アミノエチル）アミン、テトラ（アミノメチル）メタンなどの多価アミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアルキレンポリアミン；ポリオキシアルキレン系ポリアミン；γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（β-アミノエチル）-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノシラン；などが使用される。また、カルボニル化合物としてはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、グリオキサール、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類
30
；シクロペンタノン、トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、トリメチルシクロヘキサノン等の環状ケトン類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン等の脂肪族ケトン類；アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸メチルエチル、ジベンゾイルメタン等のβ-ジカルボニル化合物；などが使用できる。

【0093】

ケチミン中にイミノ基が存在する場合には、イミノ基をスチレンオキシサイド；ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル；グリシジルエス
40
テルなどと反応させてもよい。これらのケチミンは、単独で用いてもよく、二種類以上を併用して用いてもよく、エポキシ樹脂100重量部に対し、1～100重量部使用され、その使用量はエポキシ樹脂およびケチミンの種類によって異なる。

【0094】

本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、難燃剤、硬化性調整剤、分子内に1個のシラノール基を有する化合物などのモジュラス調整剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、リン系過氧化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、溶剤、多官能アクリル系樹脂など
50

の光硬化性樹脂、桐油、アマニ油などの乾性油などの酸素硬化性化合物、防かび剤などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。このような添加物の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開2001-72854号の各公報などに記載されている。

【0095】

本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製することも可能であり、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調製することもできる。

10

【0096】

前記硬化性組成物が1成分型の場合、すべての配合成分が予め配合されるため、水分を含有する配合成分は予め脱水乾燥してから使用するか、また配合混練中に減圧などにより脱水するのが好ましい。前記硬化性組成物が2成分型の場合、反応性ケイ素基を有する重合体を含有する主剤に硬化触媒を配合する必要がないので配合剤中には若干の水分が含有されていてもゲル化の心配は少ないが、長期間の貯蔵安定性を必要とする場合には脱水乾燥するのが好ましい。脱水、乾燥方法としては粉状などの固状物の場合は加熱乾燥法、液状物の場合は減圧脱水法または合成ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲルなどを使用した脱水法が好適である。また、イソシアネート化合物を少量配合してイソシアネート基と水とを反応させて脱水してもよい。かかる脱水乾燥法に加えてメタノール、エタノールなどの低級アルコール；*n*-プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン化合物を添加することにより、さらに貯蔵安定性は向上する。

20

【0097】

本発明の硬化性組成物を使用するに際しては、更に、必要に応じて、滑剤、顔料、発泡剤などの各種添加剤を適宜添加することが可能である。

【0098】

本発明の硬化性組成物は弾性シーラントとして特に有用であり、建造物、船舶、自動車、道路などの密封剤として使用しうる。特に耐候性や作業性を要求されるサイジングボードの目地用シーラントとして有用である。更に、単独あるいはプライマーの助けをかりてガラス、磁器、木材、金属、樹脂成形物などの如き広範囲の基質に密着しうるので、種々のタイプの密封組成物および接着組成物としても使用可能である。接着剤として通常の接着剤の他、コンタクト接着剤としても使用できる。更に、食品包装材料、注型ゴム材料、型取り用材料、塗料としても有用である。

30

【0099】

特に、ランダム共重合体であって反応性ケイ素基を有するアクリル酸アルキルエステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステル重合体、数平均分子量が16,000~25,000であり、分子鎖が実質的に直鎖状である反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレン系重合体と、上記反応性ケイ素基を有するアクリル酸アルキルエステルおよび／またはメタクリル酸アルキルエステル重合体成分よりも分子量が小さいアクリル酸アルキルエステル重合体である可塑剤を含有する硬化性組成物は窯業系サイジングボード用のシーリング材としてきわめて好適である。すなわち、この組成物の硬化物は窯業系サイジングボード用のシーリング材として耐候性はきわめてすぐれており、さらに従来使用されていた可塑剤を用いた場合に比較し硬化物は大きい破断伸びを有している。そして、この硬化性組成物は反応性ケイ素基を有するビニル系重合体として粘度が大きいランダム共重合（メタ）アクリル系重合体を用い、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体として同じく粘度が大きい分子量16,000以上の高分子量で直鎖状のポリオキシプロピレン系重合体を用いているにもかかわらず、シーリング材として使用可能な粘度範囲にあり、硬化速度も分子量が小さいポリオキシプロピレン系重合体を用いた場合に比較し大

40

50

差がない。この組成物における反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレン系重合体のさらに好ましい数平均分子量範囲は下限が17,000、さらには18,000、特に19,000であり、上限は23,000、特に22,000である。最も好ましい範囲は19,000~22,000であるが、他の下限と上限の組合せも好ましい。

【0100】

また、この組成物においては分子量が小さいアクリル酸アルキルエステル重合体である可塑剤としてアクリル酸エステル系単量体を高温、高圧で連続塊状重合によって得た、いわゆるSGOプロセスによる重合体を用いるのが好ましい。

【0101】

【実施例】

本発明をより一層明らかにするために、以下に具体的な実施例をあげて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0102】

(合成例1)

105℃に加熱した下記単量体混合物のトルエン溶液に、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)を溶かした溶液を5時間かけて滴下し、その後1時間「後重合」を行なってビニル系共重合体を得た。

【0103】

メチルメタクリレート・14.5重量部、ブチルアクリレート・68.5重量部、ステアリルメタクリレート・15重量部、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン・2重量部、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)・0.5重量部。

【0104】

(合成例2)

攪拌機付耐圧ガラス製反応容器に、末端がアリル基である数平均分子量9,400の直鎖状ポリプロピレンオキシド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して白金ビニル触媒40μl(白金換算で5重量%のイソプロパノール溶液)を加え、攪拌しながらDMS(ジメトキシメチルシラン)9.8gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去してシリル化ポリマーを得た。このポリマーと合成例1で得られた共重合体を固形分重量比70/30でブレンドした後、溶剤を留去して無溶剤ポリマー(A)を得た。

【0105】

(合成例3)

攪拌機付耐圧ガラス製反応容器に、主鎖骨格が複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られたものであり、末端がアリル基である数平均分子量17,000の分岐状ポリプロピレンオキシド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して塩化白金酸触媒40μl(白金換算で5重量%のイソプロパノール溶液)を加え、攪拌しながらDMS(ジメトキシメチルシラン)5.8gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去してシリル化ポリマーを得た。このポリマーと合成例1で得られた共重合体を固形分重量比70/30でブレンドした後、溶剤を留去して無溶剤ポリマー(B)を得た。

【0106】

(合成例4)

攪拌機付耐圧ガラス製反応容器に、主鎖骨格が複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られたものであり、末端がアリル基である数平均分子量20,000の直鎖状ポリプロピレンオキシド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して塩化白金酸触媒20μl(白金換算で5重量%のイソプロパノール溶液)を加え、攪拌しながらDMS(ジメトキシメチルシラン)4.6gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のD

10

20

30

40

50

MSを減圧下留去してシリル化ポリマーを得た。このポリマーと合成例1で得られた共重合体を固形分重量比70/30でブレンドした後、溶剤を留去して無溶剤ポリマー(C)を得た。

【0107】

ブレンド比を75/25にした時のポリマー粘度は49.8 Pa・sであり、70/30でブレンドすると60.7 Pa・s、65/35でブレンドすると86.2 Pa・sであった(BM型粘度計、ローターNo. 4使用、23℃)。

【0108】

(合成例5)

攪拌機付耐圧ガラス製反応容器に末端がアリル基である数平均分子量8,000の直鎖状ポリプロピレンオキシド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して白金ビニル触媒40μl(白金換算で5重量%のイソプロパノール溶液)を加え、攪拌しながらDMS(ジメトキシメチルシラン)7.6gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去してシリル化ポリマー(D)を得た。

【0109】

(合成例6)

<アクリル系可塑剤の合成>

還流管および攪拌機付きの2Lのセパラブルフラスコに、CuBr(22.4g、0.156mol)を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル(112mL)を加え、オイルバス中70℃で30分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル(0.20kg)、2-プロモプロピオン酸メチル(86.9g、0.520mol)、ペンタメチルジエチレントリアミン(0.19mL、0.18g、1.04mmol)(これ以降トリアミンと表す)を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル(0.80kg)を150分かけて連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン(1.81mL、1.71g、9.88mmol)を追加した。引き続き70℃で230分加熱攪拌した。反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することにより重合体(PBA)を得た。重合体の数平均分子量は2,600、分子量分布は1.18であった。

【0110】

(実施例1)

<主剤>

合成例2で得られたポリマー(A)100重量部に対して、合成例6で得られたアクリル系可塑剤96重量部、膠質炭酸カルシウム(丸尾カルシウム工業(株)製、商品名:カルファイン200M)160重量部、重質炭酸カルシウム(丸尾カルシウム工業(株)製、商品名:スーパーS)50重量部、垂れ防止剤(楠本化成(株)製、商品名:ディスパロン305)3重量部、表面改質剤(東亜合成(株)製、商品名:アロニックスM309)3重量部、ヒンダードアミン系光安定剤(三共(株)製、商品名:サノールLS770)1重量部、およびベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名:チヌビン327)1重量部を添加し混練した後、3本ロールに3回通して主剤414重量部を得た。

<硬化剤>

重質炭酸カルシウム(丸尾カルシウム工業(株)製、商品名:スーパーS)21重量部、カオリン(土屋カオリン(株)製、商品名:ASP170)2重量部、数平均分子量3000のポリプロピレングリコール(武田薬品(株)製、商品名:アクトコールP-23)16重量部を混合して事前に乾燥させた後、ビニルトリメトキシシラン0.18重量部、アミノシラン化合物(日本ユニカー(株)製、商品名:A-1120)1重量部、オクチル酸錫3重量部、ラウリルアミン0.75重量部、4価錫(三共有機(株)製、商品名:No.918)1重量部を混合して充分混練りした後、小型3本ペイントロールに3回通し、50℃で約5分間減圧脱水を行って硬化剤44.93重量部を得た。この硬化剤を防

湿性の容器に密閉した。

【0111】

上記の主剤と硬化剤を混練して厚さ250 μ mのシート状硬化サンプルを作製した。

【0112】

(実施例2)

主剤中のポリマー(A)の代りに、合成例3で得られたポリマー(B)100重量部を使用した以外は実施例1と同様の方法で主剤を得た。この主剤と、実施例1に記載の硬化剤を混練して厚さ250 μ mのシート状硬化サンプルを作製した。

【0113】

(実施例3)

主剤中のポリマー(A)の代りに、合成例4で得られたポリマー(C)100重量部を使用した以外は実施例1と同様の方法で主剤を得た。この主剤と、実施例1に記載の硬化剤を混練して厚さ250 μ mのシート状硬化サンプルを作製した。

【0114】

(実施例4)

合成例4で得られたポリマー(C)100重量部と、アクリル成分を有する可塑剤として東亜合成(株)のUP-1020(粘度400mPa \cdot s/25 $^{\circ}$ C、重量平均分子量1,500、ガラス転移温度-6.6 $^{\circ}$ C/DSCの低分子量アクリル系ポリマーである)を55重量部、膠質炭酸カルシウム(白石工業(株)製、商品名:CCR)120重量部、酸化チタン(石原産業(株)製、商品名R820)20重量部、垂れ防止剤(楠本化成(株)製、商品名:ディスパロン6500)2重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名:チヌビン327)1重量部、ヒンダードアミン系光安定剤(三共(株)製、商品名:サノールLS770)1重量部、カーボンブラック(旭カーボン(株)製、商品名:#55)0.45重量部を計量、混合して充分混練り後、小型3本ペイントロールに3回通した。この後、ビニルトリメトキシシラン2重量部、アミノシラン化合物(日本ユニカー(株)製、商品名:A-1120)3重量部、4価錫(日東化成(株)製、商品名:U-220)2重量部を添加し、よく混合して硬化性組成物を作製した。この組成物を250 μ mのシート状として硬化サンプルを作製した。

【0115】

(比較例1)

主剤中のアクリル系可塑剤の代りに、ジイソデシルフタレート(以下DIDP:協和発酵(株)製、商品名:DIDP)96重量部を使用した以外は実施例1と同様の方法で主剤を得た。この主剤と、実施例1に記載の硬化剤を混練して厚さ250 μ mのシート状硬化サンプルを作製した。

【0116】

(比較例2)

主剤中のアクリル系可塑剤の代りに、数平均分子量3,000のポリプロピレングリコール(以下PPG3000:武田薬品(株)製、商品名:アクトコールP-23)96重量部を使用した以外は実施例1と同様の方法で主剤を得た。この主剤と、実施例1に記載の硬化剤を混練して厚さ250 μ mのシート状硬化サンプルを作製した。

【0117】

(比較例3)

主剤中のアクリル系可塑剤の代りに、ジイソデシルフタレート(協和発酵(株)製、商品名:DIDP)96重量部を使用した以外は実施例2と同様の方法で主剤を得た。この主剤と、実施例1に記載の硬化剤を混練して厚さ250 μ mのシート状硬化サンプルを作製した。

【0118】

(比較例4)

主剤中のアクリル系可塑剤の代りに、数平均分子量3,000のポリプロピレングリコー

10

20

30

40

50

ル（武田薬品（株）製、商品名：アクトコールP-23）96重量部を使用した以外は実施例2と同様の方法で主剤を得た。この主剤と、実施例1に記載の硬化剤を混練して厚さ250 μ mのシート状硬化サンプルを作製した。

【0119】

（比較例5）

主剤中のアクリル系可塑剤の代りに、ジイソデシルフタレート（協和発酵（株）製、商品名：DIDP）96重量部を使用した以外は実施例3と同様の方法で主剤を得た。この主剤と、実施例1に記載の硬化剤を混練して厚さ250 μ mのシート状硬化サンプルを作製した。

【0120】

（比較例6）

主剤中のアクリル系可塑剤の代りに、数平均分子量3,000のポリプロピレングリコール（武田薬品（株）製、商品名：アクトコールP-23）96重量部を使用した以外は実施例3と同様の方法で主剤を得た。この主剤と、実施例1に記載の硬化剤を混練して厚さ250 μ mのシート状硬化サンプルを作製した。

【0121】

（比較例7）

主剤中のポリマー（A）の代りに、ポリマー（D）100重量部を使用した以外は実施例1と同様の方法で主剤を得た。この主剤と、実施例1に記載の硬化剤を混練して厚さ250 μ mのシート状硬化サンプルを作製した。

【0122】

（比較例8）

主剤中のアクリル系可塑剤の代りに、ジイソデシルフタレート（協和発酵（株）製、商品名：DIDP）96重量部を使用した以外は比較例7と同様の方法で主剤を得た。この主剤と、実施例1に記載の硬化剤を混練して厚さ250 μ mのシート状硬化サンプルを作製した。

【0123】

（比較例9）

主剤中のアクリル系可塑剤の代りに、数平均分子量3,000のポリプロピレングリコール（武田薬品（株）製、商品名：アクトコールP-23）96重量部を使用した以外は比較例7と同様の方法で主剤を得た。この主剤と、実施例1に記載の硬化剤を混練して厚さ250 μ mのシート状硬化サンプルを作製した。実施例1～4および比較例1～9の各耐候性試験用サンプルを用いてサンシャインウェザオメーターによる促進耐候性試験を行ない、時間経過に伴う劣化具合を評価した。結果を表1に示す。

【0124】

【表1】

10

20

30

サンプル	硬化剤	可塑剤	0hr	60hr	180hr	280hr	340hr	400hr	460hr	520hr	580hr
実施例1	A	PBA	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例2	B	PBA	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3	C	PBA	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例4	C	UP-102G	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	A	DIDP	○	○	○	○	△	△	△	△	△
比較例2	A	PPG3000	○	○	○	○	△	△	△	△	△
比較例3	B	DIDP	○	○	○	○	△	△	△	△	△
比較例4	B	PPG3000	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例5	C	DIDP	○	○	○	○	△	△	△	△	△
比較例6	C	PPG3000	○	○	○	○	△	△	△	△	△
比較例7	D	PBA	○	○	○	△	△	△	△	△	△
比較例8	D	DIDP	○	○	△	△	△	△	△	△	△
比較例9	D	PPG3000	○	○	△	△	△	△	△	△	△

○：変化無し、△：劣化開始（クラック発生）するが、あまりひどくない状態、×：ひどく劣化

10

サンプル	硬化剤	可塑剤	640hr	700hr	760hr	1000hr	1300hr	1540hr	1800hr	1860hr	1720hr	2000hr
実施例1	A	PBA	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△
実施例2	B	PBA	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
実施例3	C	PBA	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
実施例4	C	UP-102G	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	A	DIDP	△	△	△	×	×	×	×	×	×	×
比較例2	A	PPG3000	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例3	B	DIDP	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例4	B	PPG3000	△	△	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例5	C	DIDP	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例6	C	PPG3000	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例7	D	PBA	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例8	D	DIDP	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例9	D	PPG3000	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

○：変化無し、△：劣化開始（クラック発生）するが、あまりひどくない状態、×：ひどく劣化

20

【0125】

表1から明らかなように、実施例1～4の硬化物の耐候性は、比較例1～9の耐候性よりも著しく良好になっている。

【0126】

（実施例5～9）

主剤中の可塑剤として、合成例6で得られたアクリル系可塑剤PBA、及びDIDPを合計量で96重量部とし、PBAとDIDPを重量比で80/20、70/30、50/50、30/70、10/90の割合で混合使用した以外は実施例1と同様の方法で主剤を得た。この主剤と実施例1に記載の硬化剤を混練して厚さ250μmのシート状硬化サンプルを作製した。実施例5～9の各耐候性試験用サンプルを用いてサンシャインウェザオメーターによる促進耐候性試験を行ない、時間経過に伴う劣化具合を評価した。実施例1、比較例1の結果とともに結果を表2に示す。

【0127】

【表2】

30

サンプル	可塑剤 PBA/DIDP	0 時	60	120	180	240	300	360	420	480	540	600	660	720	780	840	900	960	1020	1080	1140	1200	1260	1320	1380	1440	1500	1560	1620	1680	1740
実施例1	100/0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例5	80/20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例6	70/30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例7	50/50	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例8	30/70	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例9	10/90	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	0/100	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○：変化無し、△：劣化開始（クラック発生）するが、あまりひどくない状態、×：ひどく劣化

【0128】

表2から明らかなように全可塑剤中のアクリル系可塑剤の含量が70重量%以上になると耐候性が非常に改善されることがわかる。

【0129】

(実施例10)

10

20

30

40

50

合成例 4 で得られたポリマー 100 重量部に対して、アクリル成分を有する可塑剤（東亜合成（株）製、商品名：UP-1020）55 重量部、炭酸カルシウム（白石工業（株）製、商品名：CCR）120 重量部、酸化チタン（石原産業（株）製、商品名：R-820）20 重量部、チクソ性付与剤（楠本化成（株）製、商品名：D-6500）2 重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商品名：チヌビン 327）1 重量部、ヒンダードアミン系光安定剤（三共（株）製、商品名：サノール LS770）1 重量部を計量、混合して充分混練りした後、小型 3 本ペイントロールに 3 回通した。この後、ビニルトリメトキシシラン 2 重量部、アミノシラン化合物（日本ユニカー（株）製、商品名：A-1120）3 重量部、硬化促進剤（日東化成（株）製、商品名：U-220）2 重量部を加えて混練し、JISA 5758 に規定された厚さ 3 mm のシート状硬化サンプルを作製し、引張試験用ダンベル（JISA 型）を作製した。

【0130】

（実施例 11）

実施例 10 中の合成例 4 で得られたポリマーの代わりに、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体（b）成分として、主鎖骨格が複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られる数平均分子量 10,000 の直鎖状ポリプロピレンオキシドを使用した以外は実施例 10 と同様の方法でポリマー（E）や硬化性組成物を得て、引張試験用ダンベル（JISA 型）を作製した。なおこの（b）成分の原料となる末端アシル基のポリプロピレンオキシドの分子量と、末端が反応性ケイ素基であるポリプロピレンオキシドの分子量は、ほぼ同程度であった。

【0131】

実施例 10 および実施例 11 の各引張試験用ダンベルを用いてオートグラフ（島津製作所製、AG500C 型）により引張試験を行ない、破断伸び（Eb）を測定した。また各配合物の表面硬化時間と残留タックも測定した。結果を表 3 に示す。

【0132】

【表 3】

			実施例 10	実施例 11
数平均分子量			20,000	10,000
表面硬化時間	分		48	42
残留タック	3 日後		○～◎	○～◎
	7 日後		○～◎	○～◎
ダンベル 引張り物性	Eb	%	710	350

残留タックの評価

◎：タックほとんど無し、○：少しタックあり

【0133】

表 3 から数平均分子量の増大と共に破断伸び物性が向上すること、及び硬化性についてはほぼ同等であることがわかる。

【0134】

（比較例 10）

実施例 10 中のアクリル成分を有する可塑剤である UP-1020 のかわりに DIDP（ジイソデシルフタレート）を用いたほかは実施例 10 と同様に引張試験用ダンベル（JISA 型）を作製した。

【0135】

（比較例 11）

実施例 10 中のアクリル成分を有する可塑剤である UP-1020 のかわりに数平均分子

量 3, 000 の PPG を用いたほかは実施例 10 と同様に引張試験用ダンベル (JISA 型) を作製した。

【0136】

実施例 10、比較例 10、11 の各引張試験用ダンベルを用いてオートグラフ (島津製作所製、AG500C 型) により引張試験を行ない、引張特性を測定した。結果を表 4 に示す。

【0137】

【表 4】

サンプル	ポリマー	可塑剤	M100 (MPa)	Tb (MPa)	Eb (%)
実施例10	C	UP-1020	0.32	1.91	710
比較例10	C	DIDP	0.32	1.77	640
比較例11	C	PPG	0.32	1.74	690

10

【0138】

表 4 から本発明の組成物の硬化物は従来の可塑剤を用いた同様の組成物の硬化物に比較し優れた破断伸び特性を有することがわかる。

【0139】

20

アクリル成分を有する可塑剤の 1 種である SGO ポリマーとしてジョンソンポリマー (株) 製の JDX-P1000 が知られている。JDX-P1000 は粘度 1, 000 mPa・s / 25℃、重量平均分子量 3, 000、ガラス転移温度 -60℃ / DSC の低分子量アクリル系ポリマーである。実施例 1 ~ 11 において可塑剤 PBA や UP-1020 にかえて JDX-P1000 を用いることができる。

【0140】

また水酸基を有する SGO ポリマーであるジョンソンポリマー (株) 製 JDX-H2030 (粘度 3, 000 mPa・s / 25℃、重量平均分子量 2, 000、ガラス転移温度 -63℃ / DSC、水酸基価 120 mg-KOH/g) と γ-イソシアネートプロピルジメトキシメチルシラン (OCNCH₂CH₂CH₂Si(CH₃)(OCH₃)₂) を反応させ 1 分子当たり約 1 個の反応性ケイ素基を有する SGO ポリマーを合成できる。実施例 1 ~ 11 において可塑剤 PBA や UP-1020 の一部あるいは全部にかえてこの反応性ケイ素基を有する SGO ポリマーを可塑剤として用いることができる。

30

【0141】

また、実施例 1 ~ 3、5 ~ 9 の組成物の主剤において融点 35℃ 以上の第 1 級アミンであるステアリルアミン (ファーマシン 80、花王 (株) 製) を無溶剤ポリマー (A)、(B) あるいは (C) 100 重量部に対して 3 重量部およびセラミックバルーン (E-SPHERES SL350、平均粒子径 250 μm、太平洋セメント (株) 製) を主剤全体に対し 20 容積% になるように添加できる。硬化物の表面は砂まき調になり光沢もないものになる。セラミックバルーンにかえて表面を炭酸カルシウムで処理したポリアクリロニトリルバルーン (商品名 MFL-80CA、平均粒径 100 μm、比重 0.13、松本油脂製薬 (株) 製) を用いると硬化物の表面はざらつきがあり光沢もないものになる。

40

【0142】

また、実施例 4、10 ~ 11 の組成物においてセラミックバルーン (E-SPHERES SL350、平均粒子径 250 μm、太平洋セメント (株) 製) や表面を炭酸カルシウムで処理したポリアクリロニトリルバルーン (商品名 MFL-80CA、平均粒径 100 μm、比重 0.13、松本油脂製薬 (株) 製) を組成物全体に対し 20 容積% になるように添加できる。硬化物の表面は砂まき調やざらつきのあるものとなる。

【0143】

また、実施例 4、10 ~ 11 の組成物においてその 100 重量部に対し、鱗片状物質とし

50

て、合成樹脂製の14メッシュ（約1.8mm以下）の円形状の薄片（厚さ0.3mm程度）を20重量部程度配合できる。得られるシーリング材を目地に充填しへらで同一方向に数回こすりつけると鱗片状物質が浮き出た表面を得ることができる。

【0144】

以上の実施例、比較例において、合成例1の重合体にかえて、特開2000-178456号公報製造例1に記載されているGPC測定による数平均分子量（ポリスチレン換算）15,000、分子量分布（ M_w/M_n ）1.4、1分子当たりの平均シリル基の個数が2.0であるアクリル酸ブチル系重合体を用いることができる。すなわち、合成例2～4において合成例1の共重合体にかえて、特開2000-178456号公報製造例1の重合体を用い、合成例2～4と同様に製造して得られる重合体をそれぞれポリマー（A2）
10、ポリマー（B2）、ポリマー（C2）とする。また実施例11において、ポリマー（E）の反応性ケイ素基を有するビニル系重合体成分（a）を、合成例1の重合体にかえて特開2000-178456号公報製造例1の重合体を用い得られたポリマーをポリマー（E2）とする。

【0145】

実施例1～11、比較例1～11においてポリマー（A）、ポリマー（B）、ポリマー（C）、ポリマー（E）にかえてそれぞれポリマー（A2）、ポリマー（B2）、ポリマー（C2）、ポリマー（E2）を用いることができる。さらに、実施例1～3、5～9においてポリマー（A）、ポリマー（B）、ポリマー（C）にかえてそれぞれポリマー（A2）
20、ポリマー（B2）、ポリマー（C2）を用いた組成物の主剤に融点35℃以上の第1級アミンであるステアリルアミン（ファーマン80、花王（株）製）をポリマー（A2）、（B2）あるいは（C2）100重量部に対して3重量部およびセラミックバルーン（E-SPHERES SL350、平均粒子径250μm、太平洋セメント（株）製）を主剤全体に対し20容量%になるように添加できる。硬化物の表面は砂まき調になり光沢もないものになる。セラミックバルーンにかえて表面を炭酸カルシウムで処理したポリアクリロニトリルバルーン（商品名 MFL-80CA、平均粒径100μm、比重0.13、松本油脂製薬（株）製）を用いると硬化物の表面はざらつきがあり光沢もないものになる。さらに、実施例1～11においてポリマー（A）、ポリマー（B）、ポリマー（C）、ポリマー（E）それぞれにかえてポリマー（A2）、ポリマー（B2）、ポリマー（C2）、ポリマー（E2）を用い、可塑剤PBAやUP-1020にかえてJDX-P1
30000を用いることができる。

【0146】

【発明の効果】

本発明の硬化性組成物の硬化物は、非常に優れた耐候性を有している。

【手続補正書】

【提出日】平成14年10月17日(2002.10.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

シーリング材として反応性ケイ素基を有するビニル系重合体（a）、数平均分子量6,000以上、 M_w/M_n が1.6以下の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体（b）、及びアクリル成分を有する可塑剤（c）を含有する硬化性組成物を用いることを特徴とする建築物のシーリング方法。

【請求項2】

反応性ケイ素基を有するビニル系重合体（a）が、（メタ）アクリル系重合体である請求項1記載の建築物のシーリング方法。

【請求項 3】

ポリオキシアルキレン系重合体 (b) がポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリプロピレンオキシド-エチレンオキシド共重合体、およびポリブチレンオキシドから選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 記載の建築物のシーリング方法。

【請求項 4】

アクリル成分を有する可塑剤 (c) の数平均分子量が 500 ~ 15,000 である請求項 1 記載の建築物のシーリング方法。

【請求項 5】

アクリル成分を有する可塑剤 (c) の数平均分子量が 1,000 ~ 8,000 である請求項 1 記載の建築物のシーリング方法。

【請求項 6】

アクリル成分を有する可塑剤 (c) の使用量が、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) との合計 100 重量部に対して 5 ~ 150 重量部である請求項 1 記載の建築物のシーリング方法。

【請求項 7】

アクリル成分を有する可塑剤 (c) の使用量が、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) との合計 100 重量部に対して 10 ~ 120 重量部である請求項 1 記載の建築物のシーリング方法。

【請求項 8】

アクリル成分を有する可塑剤 (c) の使用量が、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) との合計 100 重量部に対して 20 ~ 100 重量部である請求項 1 記載の建築物のシーリング方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

即ち、本発明は次の発明に関する。

(1) シーリング材として反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a)、数平均分子量 6,000 以上、 M_w/M_n が 1.6 以下の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b)、及びアクリル成分を有する可塑剤 (c) を含有する硬化性組成物を用いることを特徴とする建築物のシーリング方法。

(2) 反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) が、(メタ)アクリル系重合体である (1) 記載の建築物のシーリング方法。

(3) ポリオキシアルキレン系重合体 (b) がポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリプロピレンオキシド-エチレンオキシド共重合体、およびポリブチレンオキシドから選ばれる少なくとも 1 種である、(1) 記載の建築物のシーリング方法。

(4) アクリル成分を有する可塑剤 (c) の数平均分子量が 500 ~ 15,000 である (1) 記載の建築物のシーリング方法。

(5) アクリル成分を有する可塑剤 (c) の数平均分子量が 1,000 ~ 8,000 である (1) 記載の建築物のシーリング方法。

(6) アクリル成分を有する可塑剤 (c) の使用量が、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) との合計 100 重量部に対して 5 ~ 150 重量部である (1) 記載の建築物のシーリング方法。

(7) アクリル成分を有する可塑剤 (c) の使用量が、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) との合計 100 重量部に対して 10 ~ 120 重量部である (1) 記載の建築物のシーリング方法。

(8) アクリル成分を有する可塑剤 (c) の使用量が、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体 (a) と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (b) との合計 1

00重量部に対して20～100重量部である(1)記載の建築物のシーリング方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0048】

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)は直鎖状、または分岐を有してもよい。分子量が同じであれば直鎖状の重合体を用いると分岐を有する重合体に比較し硬化物の破断伸びが大きいものになるが、硬化前の組成物の粘度が大きくなり取り扱いにくくなる傾向にある。反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)の数平均分子量は下限が500であることが好ましく、1,000であることがより好ましく、12,000であることがさらに好ましい。上限は50,000であることが好ましく、30,000であることがより好ましく、25,000であることがさらに好ましい。数平均分子量が500未満では得られる反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体の硬化物が脆くなり、50,000を越えると官能基濃度が低くなりすぎ、硬化速度が低下する、また、重合体の粘度が高くなりすぎ、取扱いが困難となるため好ましくない。さらに、数平均分子量が1,000から30,000であることが、得られる反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体の粘度の点から特に好ましい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0057】

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(b)の具体例としては、特公昭45-36319号、同46-12154号、特開昭50-156599号、同54-6096号、同55-13767号、同55-13468号、同57-164123号、特公平3-2450号、米国特許3632557号、米国特許4345053号、米国特許4366307号、米国特許4960844号等の各公報に提案されているもの、また特開昭61-197631号、同61-215622号、同61-215623号、同61-218632号の各公報に提案されている数平均分子量6,000以上、 M_w/M_n が1.6以下の高分子量で分子量分布が狭いポリオキシアルキレン系重合体にヒドロシリル化等によりジメトキシメチルシリル基等の反応性ケイ素基を導入した重合体や特開平3-72527号に開示された高分子量で分子量分布が狭い重合体が例示できるが、本発明では数平均分子量6,000以上、 M_w/M_n が1.6以下の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体を用いる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0102

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0102】

(合成例1)

105℃に加熱したトルエンに下記単量体混合物のトルエン溶液に、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)を溶かした溶液を5時間かけて滴下し、その後1時間「後重合」を行なってビニル系共重合体を得た。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0129

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0129】

(実施例10)

合成例4で得られたポリマー100重量部に対して、アクリル成分を有する可塑剤（東亜合成（株）製、商品名：UP-1020）55重量部、炭酸カルシウム（白石工業（株）製、商品名：CCR）120重量部、酸化チタン（石原産業（株）製、商品名：R-820）20重量部、チクソ性付与剤（楠本化成（株）製、商品名：D-6500）2重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、商品名：チヌピン327）1重量部、ヒンダードアミン系光安定剤（三共（株）製、商品名：サノールLS770）1重量部を計量、混合して充分混練りした後、小型3本ペイントロールに3回通した。この後、ビニルトリメトキシシラン2重量部、アミノシラン化合物（日本ユニカー（株）製、商品名：A-1120）3重量部、硬化促進剤（日東化成（株）製、商品名：U-220）2重量部を加えて混練し、厚さ3mmのシート状硬化サンプルを作製し、引張試験用ダンベル（JISK 6251 3号型）を作製した。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0130

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0130】

(実施例11)

実施例10中の合成例4で得られたポリマーの代りに、反応性ケイ素基を有するポリオキシシアルキレン系重合体（b）成分として、主鎖骨格が複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られる数平均分子量10,000の直鎖状ポリプロピレンオキシドを使用した以外は実施例10と同様の方法でポリマー（E）や硬化性組成物を得て、引張試験用ダンベル（JISK 6251 3号型）を作製した。なおこの（b）成分の原料となる末端アシル基のポリプロピレンオキシドの分子量と、末端が反応性ケイ素基であるポリプロピレンオキシドの分子量は、ほぼ同程度であった。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0134】

(比較例10)

実施例10中のアクリル成分を有する可塑剤であるUP-1020のかわりにDIDP（ジイソデシルフタレート）を用いたほかは実施例10と同様に引張試験用ダンベル（JISK 6251 3号型）を作製した。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0135

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0135】

(比較例11)

実施例10中のアクリル成分を有する可塑剤であるUP-1020のかわりに数平均分子量3,000のPPGを用いたほかは実施例10と同様に引張試験用ダンベル（JISK 6251 3号型）を作製した。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷ F I テーマコード (参考)

.. C 0 9 K .. 3/10 C 0 9 K .. 3/10 E

... C 0 9 K .. 3/10 L

... C 0 9 K .. 3/10 Z

(31) 優先権主張番号 ・ 特願2002-108861 (P2002-108861)

(32) 優先日 ・ 平成14年4月11日 (2002. 4. 11)

(33) 優先権主張国 ・ 日本国 (JP)

F ターム (参考) 4J031 AA20 AA53 AB01 AC13 AD01 AE08 AF13